

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-324114

(43) 公開日 平成9年(1997)12月16日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	F I	
C08L 71/02	LQD	C08L 71/02	LQD
G02F 1/15	507	G02F 1/15	507
H01G 9/025		H01M 6/18	E
9/028		10/40	B
H01M 6/18		H01G 9/00	301 G
		審査請求 有 請求項の数10 O L (全6頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号 特願平8-111476

(22) 出願日 平成8年(1996)5月2日

(31) 優先権主張番号 特願平7-109616

(32) 優先日 平7(1995)5月8日

(33) 優先権主張国 日本 (JP)

(31) 優先権主張番号 特願平8-27896

(32) 優先日 平8(1996)2月15日

(33) 優先権主張国 日本 (JP)

(31) 優先権主張番号 特願平8-79898

(32) 優先日 平8(1996)4月2日

(33) 優先権主張国 日本 (JP)

(71) 出願人 000108993

ダイソーリミテッド

大阪府大阪市西区江戸堀1丁目10番8号

(72) 発明者 ▲こうじ▼谷 信三

京都府京都市右京区梅津大縄場町6番地

嵐山ロイヤルハイツ7棟506号

(72) 発明者 池田 裕子

京都府京都市左京区北白川山田町29番地3号

(72) 発明者 三浦 克人

兵庫県三田市けやき台5丁目2番1号

(72) 発明者 庄治 茂

兵庫県尼崎市大物町1丁目4番28号

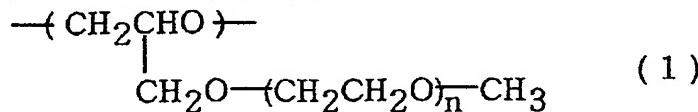
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】高分子固体電解質

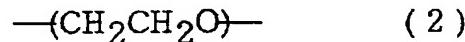
(57) 【要約】

【課題】 従来の固体電解質に比べてイオン伝導性に優れ、しかも、加工性、成形性、機械的強度や柔軟性にも優れるという特徴を有する高分子固体電解質を得る。

【解決手段】 主鎖構造が(1)式の構造単位5~30モル%と(2)式の構造単位9.5~70モル%とからなる



【化2】

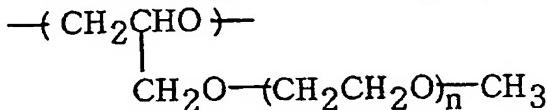


り、数平均分子量10万~200万、ガラス転移点-60°C以下、融解熱量70J/g以下のオリゴオキシエチレン側鎖を有するポリエーテル共重合体に可溶性電解質塩化合物を配合した高分子固体電解質。

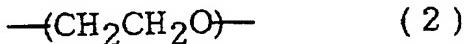
【化1】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 主鎖構造が下記(1)式の構造単位5~30モル%と(2)式の構造単位95~70モル%からなる固体状のランダム共重合体であって、(1)式の側鎖部分のオキシエチレン単位の重合度nが1~12、数平均分子量が10万~200万、示差走査熱量計(DS



【化2】



【請求項2】 (1)式の構造単位10~30モル%と(2)式の構造単位90~70モル%のポリエーテル共重合体を用いる請求項1記載の高分子固体電解質。

【請求項3】 ガラス転移点が-65℃以下及び融解熱量が50J/g以下のポリエーテル共重合体を用いる請求項1又は2に記載の高分子固体電解質。

【請求項4】 電解質塩化合物が金属陽イオン、アンモニウムイオン、アミニジニウムイオン、及びグアニジウムイオンから選ばれた陽イオンと、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、過塩素酸イオン、チオシアノ酸イオン、テトラフルオロホウ素酸イオン、硝酸イオン、AsF₆⁻、PF₆⁻、ステアリルスルホン酸イオン、オクチルスルホン酸イオン、ドデシルベンゼンスルホン酸イオン、ナフタレンスルホン酸イオン、ドデシルナフタレンスルホン酸イオン、7,7,8,8-テトラシアノ-p-キノジメタンイオン、R₁SO₃⁻、(R₁SO₃)⁻(R₂SO₃)⁻、(R₁SO₃)⁻(R₂SO₃)⁻(R₃SO₃)⁻、及び(R₁SO₃)⁻(R₂SO₃)⁻YC⁻から選ばれた陰イオンとからなる化合物である請求項1~3のいずれかに記載の高分子固体電解質。但し、R₁、R₂、R₃、及びYは電子吸引性基である。

【請求項5】 R₁、R₂、及びR₃は各々独立して炭素数が1から6迄のペーフルオロアルキル基又はペーフルオロアリール基であり、Yがニトロ基、ニトロソ基、カルボニル基、カルボキシル基、シアノ基、又はトリアルキルアンモニウム基である請求項4に記載の高分子固体電解質。

【請求項6】 金属陽イオンがLi、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、及びBa金属から選ばれた金属の陽イオンである請求項4又は5に記載の高分子固体電解質。

【請求項7】 金属陽イオンが遷移金属の陽イオンである請求項4又は5に記載の高分子固体電解質。

【請求項8】 金属陽イオンがMn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、及びAg金属から選ばれた金属の陽イオンである請求項4又は5に記載の高分子固体電解質。

【請求項9】 電解質塩化合物とポリエーテル共重合体

C)で測定したガラス転移点が-60℃以下、融解熱量が70J/g以下であるオリゴオキシエチレン側鎖を有するポリエーテル共重合体および該共重合体に可溶性の電解質塩化合物からなることを特徴とする高分子固体電解質。

【化1】

(1)

の配合割合が電解質塩化合物のモル数/エチレンオキシド単位の総モル数の値が0.0001~5である請求項1~8のいずれかに記載の高分子固体電解質。

【請求項10】 請求項1~9のいずれかに記載の高分子固体電解質を用いた電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は高分子固体電解質に關し、特に電池、キャパシター、センサー等の電気化学デバイス用材料として好適な高分子固体電解質に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来、電池、キャパシター、センサーなどの電気化学デバイスを構成する電解質は、イオン伝導性の点から溶液またはペースト状のものが用いられているが、液漏れによる機器の損傷の恐れがあること、また電解液を含浸させるセパレーターを必要とするので、デバイスの超小型化、薄型化に限界があることなどの問題点が指摘されている。これに対し無機結晶性物質、無機ガラス、有機高分子系物質などの固体電解質が提案されている。有機高分子系物質は一般に加工性、成形性に優れ、得られる固体電解質が柔軟性、曲げ加工性を有し、応用されるデバイスの設計の自由度が高くなることなどの点からその進展が期待されている。しかしながら、イオン伝導性の面では他の材質より劣っているのが現状である。

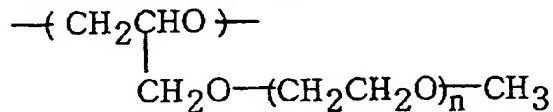
【0003】たとえばエピクロルヒドリン系ゴムと低分子量のポリエチレングリコール誘導体の混合物に特定のアルカリ金属塩を含有させて高分子固体電解質に応用する試みが本出願人を含む特開平2-235957号公報に提案されているが、実用的に充分な伝導度の値は得られていない。また、特開平3-47833号及び同4-68064号記載の、平均分子量1,000~20,000の高分子化合物を架橋した高分子固体電解質は、実用温度範囲で比較的良好なイオン伝導性を示すが、なお改善されたイオン伝導性が求められている。

【0004】本出願人の特開昭63-154736号及び同63-241026号、さらに欧州特許公開第434011号記載のオリゴオキシエチレン側鎖を有するポリエーテル共重合体では、高分子固体電解質やプラスチ

シク用静電気防止材料への応用を示唆しているが、特定側鎖長で特定共重合組成のものがイオン伝導性固体電解質として特異的に優れた性質を有することについては記載も示唆もない。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、特定側鎖長を有するオリゴエチレングリコールグリジルエーテルに共重合成分としてエチレンオキシドを組み合わせた特定組成比のポリエール共重合体が、これに可溶性の電解質塩化合物を配合することによって、他のエポキシド、例えばプロピレンオキシドやエピクロルヒドリンを組み合わせたものに比べて著しくイオン伝導性の増大した固体電解質が得られることを見いだしたものである。



すなわち本発明は、主鎖構造が下記(1)式の構造単位5~30モル%と(2)式の構造単位95~70モル%とからなる固体状のランダム共重合体であって、(1)式の側鎖部分のオキシエチレン単位の重合度nが1~12、数平均分子量が10万~200万、示差走査熱量計(DSC)で測定したガラス転移点が-60℃以下、融解熱量が70J/g以下であるオリゴオキシエチレン側鎖を有するポリエーテル共重合体および該共重合体に可溶性の電解質塩化合物からなることを特徴とする高分子固体電解質及びこれを用いた電池である。

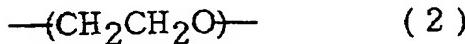
【0006】

【化3】

(1)

【0007】

【化4】



【0008】本発明において用いられるオリゴオキシエチレン側鎖を有するポリエーテル共重合体(以下ポリエーテル共重合体と略称する)の製法は、前記特開昭63-154736号公報に記載されている。すなわち、開環重合用触媒として有機アルミニウムを主体とする触媒系、有機亜鉛を主体とする触媒系、有機錫-リン酸エステル縮合物触媒系などを用いて、上記(1)式及び

(2)式に対応する各モノマーを溶媒の存在下又は不存在下、反応温度10~80℃、搅拌下で反応させることによって得られる。

【0009】本発明で用いられるポリエーテル共重合体は、構造単位(1)式及び(2)式のモル比が(1)式5~30モル%、好ましくは10~30モル%及び

(2)式95~70モル%、好ましくは90~70モル%のものが適する。(2)式のモル比が95モル%を越えるとガラス転移点の上昇と(2)式構造単位の結晶化を招き、ガラス転移点-60℃以下及び融解熱量70J/g以下を維持できなくなり、結果的に固体電解質のイオン伝導性を著しく悪化されることとなる。一般にポリエチレンオキシドの結晶性を低下させることによりイオン伝導性が向上することは知られているが、本発明のポリエーテル共重合体の場合はイオン伝導性の向上効果は格段に大きいことがわかった。一方、(2)式のモル比が70モル%より少ないと共重合体の軟化温度が低下し、室温(例えば20℃)で固体状の電解質を得ることが困難となる。上記ガラス転移点及び融解熱量は示差走査熱量計(DSC)により測定したもので、本発明においてはポリエーテル共重合体のガラス転移点は-60℃以下、好ましくは-65℃以下、融解熱量は70J/g

以下、好ましくは50J/g以下のものが使用に適する。ガラス転移点及び融解熱量が上記値を超えるものは

20 イオン伝導性の低下を招く。

【0010】本発明において、ポリエーテル共重合体の(1)式の側鎖部分のオキシエチレン単位の重合度nは1~12が好ましく、12を越えると得られた固体電解質のイオン伝導性が低下し好ましくない。またポリエーテル共重合体の分子量は、加工性、成形性、機械的強度、柔軟性を得るために数平均分子量10万~200万、好ましくは20万~150万のものが適する。数平均分子量が10万より小さいと得られた電解質が液状となるため液漏れを生じ実用上好ましくなく、また200万を越えると加工性、成形性に問題を生ずる。

【0011】本発明において用いられる電解質塩化合物としては、本発明のポリエーテル共重合体に可溶のものならば何でもよいが、本発明においては以下に挙げるものが好ましく用いられる。即ち、金属陽イオン、アンモニウムイオン、アミジニウムイオン、及びグアニジウムイオンから選ばれた陽イオンと、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、テトラフルオロホウ素酸イオン、硝酸イオン、AsF₆⁻、PF₆⁻、ステアリルスルホン酸イオン、オクチルスルホン酸イオン、ドデシルベンゼンスルホン酸イオン、ナフタレンスルホン酸イオン、ドデシルナフタレンスルホン酸イオン、7,7,8,8-テトラシアノ-p-キノジメタンイオン、R₁SO₃⁻、(R₁SO₂)_n(R₂SO₂)_mN⁻、(R₁SO₂)_n(R₂SO₂)_m(R₃SO₂)_pC⁻、及び(R₁SO₂)_n(R₂SO₂)_mYC⁻から選ばれた陰イオンとからなる化合物が挙げられる。但し、R₁、R₂、R₃、及びYは電子吸引性基である。

好ましくはR₁、R₂、及びR₃は各々独立して炭素数が1から6迄のパーグルオロアルキル基又はパーグルオロアリール基であり、Yはニトロ基、ニトロソ基、カル

ボニル基、カルボキシル基、シアノ基、又はトリアルキルアンモニウム基である。R₁、R₂、及びR₃は各々同一であっても、異なっていてもよい。金属陽イオンとしては遷移金属の陽イオンを用いる事ができる。好ましくはMn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn及びAg金属から選ばれた金属の陽イオンが用いられる。又、Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca及びBa金属から選ばれた金属の陽イオンを用いても好ましい結果が得られる。電解質化合物として前述の化合物を2種類以上併用することは自由である。

【0012】本発明において、上記可溶性電解質化合物の使用量はポリエーテル共重合体の主鎖及び側鎖を含めたエチレンオキシド単位の総モル数に対して、可溶性電解質化合物のモル数／エチレンオキシド単位の総モル数の値が0.0001～5、好ましくは0.001～0.5の範囲がよい。この値が5を越えると加工性、成形性及び得られた固体電解質の機械的強度や柔軟性が低下し、さらにイオン伝導性も低下する。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明の高分子固体電解質の製造方法は特に制約はないが、通常夫々の成分を機械的に混合するか、或いは溶剤に溶解させて混合した後、溶剤を除去するなどの方法によって製造される。機械的に混合する手段としては、各種ニードー類、オープンロール、押出機などを任意に使用できる。溶剤を使用して製造する場合は各種極性溶媒、例えばテトラヒドロフラン、アセトン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等が単独、或いは混合して用いられる。溶液の濃度は特に制限はないが1～50重量%が好ましい。また固体電解質は必要に応じ架橋しても良い。共重合体を架橋する際の架橋剤としては2-4-トリレンジイソシアネート、2-6-トリレンジイソシアネート、4-4-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等のイソシアネート化合物を例示することができる。

【0014】本発明で示された高分子固体電解質を用いると、高分子の利点である可とう性を有して大面積薄膜形状の固体電解質が容易に得られる。例えば本発明で示された高分子電解質を用いた電池の作製が可能である。この場合、正極材料としてはリチウム-マンガン複合酸化物、コバルト酸リチウム、五酸化バナジウム、ポリアレン、ポリビレン、ポリアニリン、ポリフェニレン、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニレンオキサイド、ポリビロール、ポリフラン、ポリアズレン等がある。負極材料としてはリチウムがグラファイトあるいはカーボンの層間に吸収された層間化合物、リチウム金属、リチウム-鉛合金等がある。実施例8に電池の一例を示す。また高い電気伝導性を利用してアルカリ金属イオン、Cuイオン、Caイオン、及びMgイオン等の

陽イオンのイオン電極の隔膜としての利用も考えられる。

【0015】**【実施例】****実施例1～4 比較例1～5**

第1表及び第2表のポリエーテル共重合体（比較例3はポリエチレンオキシド）1gをテトラヒドロフラン20mLに溶解し、可溶性電解質化合物のモル数／エチレンオキシド単位の総モル数が0.005となるように過塩素酸リチウムのテトラヒドロフラン溶液を混合した。この混合液をポリテトラフルオロエチレン製モールド上にキャストして充分乾燥し、フィルムを得た。実施例及び比較例の結果を各々第1表及び第2表にまとめた。第1表及び第2表中、ガラス転移点、融解熱量は理学電気（株）製示差走査熱量計DSC8230Bを用い、窒素雰囲気中、温度範囲-100～80°C、昇温速度10°C/m inで測定した。導電率σの測定は白金を電極とし、電圧0.5V、周波数範囲5Hz～1MHzの交流法を用い、複素インピーダンス法により算出した。

【0016】実施例5

(1)式の構造単位が5モル%、(2)式の構造単位が95モル%のポリエーテル共重合体1gをアセトニトリル20mLに溶解し、リチウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミド（以下LiTFSIとする）のモル数／エチレンオキシド単位の総モル数が0.005となるようにLiTFSIのアセトニトリル溶液を混合した。この混合液をポリテトラフルオロエチレン製モールド上にキャストして充分乾燥し、フィルムを得た。実施例1～4と同様の方法でフィルムの特性を測定した。30°Cにおける固体電解質の導電率は4.0×10⁻⁴S/cmであった。

【0017】実施例6

(1)式の構造単位が12モル%、(2)式の構造単位が88モル%のポリエーテル共重合体1gをアセトニトリル20mLに溶解し、LiTFSIのモル数／エチレンオキシド単位の総モル数が0.003となるようにLiTFSIのアセトニトリル溶液を混合した。この混合液をポリテトラフルオロエチレン製モールド上にキャストして充分乾燥し、フィルムを得た。実施例1～4と同様の方法でフィルムの特性を測定した。

【0018】実施例7

LiTFSIのモル数／エチレンオキシド単位の総モル数が0.05である以外は実施例6と同様の方法でフィルムを得た。実施例1～4と同様の方法でフィルムの特性を測定した。本発明電解質が特に優れたイオン伝導性を有することは、比較例と対比して明らかである。

【0019】実施例8

電解質として実施例3で得られた高分子固体電解質、負極としてリチウム金属箔、及び正極としてコバルト酸リチウム(LiCoO₂)を用いて二次電池を構成した。

高分子固体電解質のサイズは10 mm X 10 mm X 1 mmである。リチウム箔のサイズは10 mm X 10 mm X 0.1 mmである。コバルト酸リチウムは所定量の炭酸リチウム及び炭酸コバルト粉体を混合した後900°Cで5時間焼成する事により調製した。次にこれを粉碎し、更に適量のアセチレンブラックを添加した後300 Kg/cm²の圧力を10 mm X 10 mm X 2 mmにプレス成形して電池の正極とした。実施例3で得られた高分子固体電解質をリチウム

金属箔とコバルト酸リチウム板ではさみ、界面が密着するように10 Kg/cm²の圧力をかけながら電池の充放電特性を調べた。初期の端子電圧3.2 Vでの放電電流は0.4 mA/cm²であり、0.3 mA/cm²で充電可能であった。本実施例の電池は容易に薄いものに作製できるので、軽量でしかも大容量の電池になる。

【0020】

【表1】

第1表

	実 施 例						
	1	2	3	4	5	6	7
共重合体の組成(モル%)							
エチレンオキシド	79	90	95	93	95	88	88
(1)式の構造単位	21	10	5	7	5	12	12
側鎖部分のエチレンオキシド	2	2	2	8.5	2	3	3
重合度n							
共重合体の数平均分子量	25万	30万	110万	20万	110万	70万	70万
ガラス転移点(℃)	-69	-67	-61	-67	-61	-68	-68
融解熱量(J/g)	17	48	67	58	67	44	44
固体電解質フィルムの導電率 σ(S/cm) 30°C	9.2 x10 ⁻⁴	8.9 x10 ⁻⁴	1.1 x10 ⁻⁴	6.3 x10 ⁻⁴	4.0 x10 ⁻⁴	7.8 x10 ⁻⁴	2.1 x10 ⁻³

【0021】

【表2】

第2表

	比 較 例				
	1	2	3	4	5
共重合体の組成(モル%)					
エチレンオキシド	93	58	100		
プロピレンオキシド				89	
エピクロルヒドリン					82
(1)式の構造単位	7	42		11	18
側鎖部分のエチレンオキシド	20	2		2	2
重合度n					
共重合体の数平均分子量	25万	20万	20万	25万	25万
ガラス転移点(℃)	-63	-70	-59	-66	-31
融解熱量(J/g)	82	3	164	0	0
固体電解質フィルムの導電率 σ(S/cm) 30°C	9.2 x10 ⁻⁵	ベースト 状	1.4 x10 ⁻⁶	2.2 x10 ⁻⁸	1.8 x10 ⁻⁹

【0022】

【発明の効果】本発明の高分子固体電解質は加工性、成形性、機械的強度、柔軟性などに優れており、かつそのイオン伝導性は著しく改善されている。したがって固体

電池をはじめ、大容量コンデンサー、表示素子、例えばエレクトロクロミックディスプレイなど電子機器への応用が期待される。

【手続補正書】

【提出日】平成9年5月1日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項5

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項5】 R_1 、 R_2 、及び R_3 は各々独立して炭素数が1から6迄のペーフルオロアルキル基又はペーフルオロアリール基であり、Yがニトロ基、ニトロソ基、カルボニル基、カルボキシル基又はシアノ基である請求項4に記載の高分子固体電解質。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正内容】

【0011】本発明において用いられる電解質塩化合物としては、本発明のポリエーテル共重合体に可溶のものならば何でもよいが、本発明においては以下に挙げるものが好ましく用いられる。即ち、金属陽イオン、アンモニウムイオン、アミジニウムイオン、及びグアニジウムイオンから選ばれた陽イオンと、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオ

ン、テトラフルオロホウ素酸イオン、硝酸イオン、 $A_s F_6^-$ 、 $P F_6^-$ 、ステアリルスルホン酸イオン、オクチルスルホン酸イオン、ドデシルベンゼンスルホン酸イオン、ナフタレンスルホン酸イオン、ドデシルナフタレンスルホン酸イオン、7, 7, 8, 8-テトラシアノ-p-キノジメタンイオン、 $R_1 SO_3^-$ 、($R_1 S O_2$) ($R_2 S O_2$) N^- 、($R_1 S O_2$) ($R_2 S O_2$) ($R_3 S O_2$) C^- 、及び($R_1 S O_2$) ($R_2 S O_2$) YC^- から選ばれた陰イオンとからなる化合物が挙げられる。但し、 R_1 、 R_2 、 R_3 、及びYは電子吸引性基である。好ましくは R_1 、 R_2 、 R_3 は各々独立して炭素数が1から6迄のペーフルオロアルキル基又はペーフルオロアリール基であり、Yはニトロ基、ニトロソ基、カルボニル基、カルボキシル基又はシアノ基である。 R_1 、 R_2 、及び R_3 は各々同一であっても、異なっていてもよい。金属陽イオンとしては遷移金属の陽イオンを用いる事ができる。好ましくはMn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn及びAg金属から選ばれた金属の陽イオンが用いられる。又、Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca及びBa金属から選ばれた金属の陽イオンを用いても好ましい結果が得られる。電解質塩化合物として前述の化合物を2種類以上併用することは自由である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H O 1 M 10/40			H O 1 G 9/02	3 3 1 G
(72) 発明者 的場 康夫			(72) 発明者 坂下 尚彦	
兵庫県西宮市柏堂町9番8-104			大阪府大阪市淀川区東三国2丁目11番18-204	
(72) 発明者 渡辺 正義				
神奈川県横浜市西区老松町30番地3-401				